

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-025578

(43)Date of publication of application : 27.01.1998

(51)Int.Cl.

C23C 28/00

B32B 15/04

C04B 35/48

C23C 4/10

(21)Application number : 08-181055

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 10.07.1996

(72)Inventor : YASUDA KAZUHIRO

SUENAGA SEIICHI

WADA KUNIIKO

INAGAKI HIROTAKA

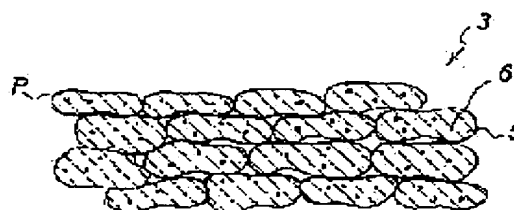
NAKABASHI MASAKO

(54) HEAT RESISTANT MEMBER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the occurrence of cracking and peeling of a ceramics covering layer functioning as a thermal insulating layer even in the case of being used in a high temp. environment for a long time by improving its thermal fatigue resistance or the like.

SOLUTION: This heat resistant member is produced by forming a ceramics covering layer 3 directly or via a metallic bonding layer composed of an M-Cr-Al-Y alloy or the like on a metallic base material composed of a heat resistant alloy contg. at least one kind selected from Ni, Co and Fe. The ceramics covering layer 3 has a structure in which dispersed particles 6 composed of substance in which the volume change occurs by phase transition or chemical reaction are dispersedly arranged in matrix phases 5 essentially consisting of stabilized zirconia, and by this dispersed particles 6, microcracks are generated.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-25578

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 28/00			C 2 3 C 28/00	B
B 3 2 B 15/04			B 3 2 B 15/04	B
C 0 4 B 35/48			C 2 3 C 4/10	
C 2 3 C 4/10			C 0 4 B 35/48	A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-181055

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月10日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 安田 一浩

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 末永 誠一

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 和田 国彦

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 須山 佐一

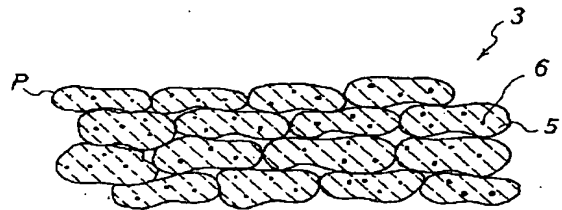
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱部材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 遮熱層として機能するセラミックス被覆層の耐熱疲労特性等を向上させることによって、高温環境下で長時間使用した場合においても、セラミックス被覆層の割れや剥離の発生を抑制する。

【解決手段】 Ni、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種を含む耐熱合金からなる金属基材上に、直接もしくはM-Cr-Al-Y合金等からなる金属結合層を介して、セラミックス被覆層3を形成した耐熱部材である。セラミックス被覆層3は、安定化ジルコニアから主としてなるマトリックス相5内に、相転移または化学反応により体積変化が生じる物質からなる分散粒子6が分散配置された構造を有しており、この分散粒子6によりマイクロクラックを生じさせている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Ni、Co および Fe から選ばれる少なくとも 1 種を含む合金からなる金属基材と、前記金属基材上に直接もしくは金属結合層を介して形成されたセラミックス被覆層とを具備する耐熱部材において、前記セラミックス被覆層は、安定化ジルコニアから主としてなるマトリックス相と、前記マトリックス相内に分散配置され、相転移または化学反応により体積変化が生じる物質からなる分散粒子とを有することを特徴とする耐熱部材。

【請求項 2】 請求項 1 記載の耐熱部材において、前記分散粒子は、前記相転移または化学反応により 1% 以上の体積膨張を示すと共に、0.1~20 μ m の範囲の粒子径を有し、かつ前記セラミックス被覆層に対して 1~15 体積% の範囲で配置されていることを特徴とする耐熱部材。

【請求項 3】 請求項 1 記載の耐熱部材において、前記分散粒子は、373~1773K の温度範囲において体積膨張を伴う相転移を起こす物質からなることを特徴とする耐熱部材。

【請求項 4】 請求項 1 記載の耐熱部材において、前記分散粒子は、酸化反応により体積膨張を起こす炭化物、窒化物および硼化物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物からなることを特徴とする耐熱部材。

【請求項 5】 請求項 1 記載の耐熱部材の製造方法であって、前記セラミックス被覆層のマトリックス相となる安定化ジルコニア粒子内に前記分散粒子を配置した原料粉末を用いて、溶射法により前記セラミックス被覆層を形成することを特徴とする耐熱部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セラミックス被覆層の耐熱疲労特性等を向上させた耐熱部材およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】航空機用エンジンやガスタービンの燃焼関連部品、例えば燃焼器や静・動翼は高温雰囲気下において応力が付加される非常に過酷な環境下で使用される。このような高温機器成部品に使用される部材としては、従来ニッケル基合金やコバルト基合金等の耐熱合金が用いられてきたが、燃焼温度の上昇等に伴って金属部材を高温雰囲気から保護するために、金属部材上に熱伝導率の小さいセラミックス被覆層を遮熱コーティングとして形成した構造や、さらに金属部材とセラミックス被覆層との間に金属結合層を介在させた構造が利用されはじめている。

【0003】上述したようなセラミックス被覆層の形成材料としては、高強度・高靱性という優れた機械的特性を有すると共に、熱伝導率が小さく、かつ熱膨張率が大

きくて金属との整合性が比較的良好な安定化ジルコニア（正方晶ジルコニア、立方晶ジルコニア、あるいはそれらが混在したジルコニア）を使用することが検討されており、一部作業環境温度が低い（973K）燃焼器等に実用化されている。

【0004】また、このようなセラミックス被覆層の形成方法としては、プラズマ溶射法に代表される溶射法や EB-PVD 法（電子ビーム蒸着法：Electron Beam Physical Vapor Deposition）に代表される物理的・化学的蒸着法が検討されている。ここで、溶射法で形成したセラミックス被覆層は、溶射組織特有の気孔を有しているために、遮熱性に優れると共に、熱衝撃に対する耐性や層内の熱応力の緩和性に比較的に優れている。一方、EB-PVD 法等で形成したセラミックス被覆層は、熱疲労特性において溶射層よりも優れ、また層内に亀裂が発生しても被覆層全般に広がることはなく、部分的な剥離に抑えることができるというような利点を有している。

【0005】ところで、ガスタービンの動・静翼等は、燃焼器よりもさらに温度が高く過酷な環境下で使用される。このようなガスタービンの動・静翼等にセラミックス被覆層を有する高温機器部材（耐熱部材）を適用した場合、例えば溶射法で形成したセラミックス被覆層では、長時間使用した際にセラミックス層と金属部材や金属結合層との界面に発生する熱応力がセラミックス被覆層の熱応力緩和機能を超えて、セラミックス被覆層内に亀裂が生じて割れや剥離が起こるという問題がある。溶射法で作製したセラミックス被覆層では、一度亀裂が発生すると被覆層全般に進展してしまうため、大面積の剥離が生じてしまう。このような剥離によって、金属部材の遮熱効果が著しく損われるため、長時間の使用には到底耐えることができない。

【0006】一方、EB-PVD 法等で形成したセラミックス被覆層は、溶射法と比較して成膜速度がおそく、作製コストが高いという欠点に加えて、遮熱効果が低いことから、上記したガスタービンの動・静翼のように、温度がより一層高い過酷な環境下で使用される場合に適しているとはいえず、また上記したように亀裂による剥離を部分的に抑えることができたとしても、部分的に剥離した箇所ではセラミックス被覆層による遮熱効果は失われるため、金属部材が損傷を受けることになりはしない。さらに、EB-PVD 法等で形成したセラミックス被覆層は熱衝撃に弱く、大きな熱衝撃が加わった際に、急激に亀裂発生が生じやすいという問題を有している。

【0007】これらに加えて、例えば発電力の高効率化を目指してガス温度の高温化が検討されており、これに伴ってセラミックス被覆層の表面温度はより一層高温化することになる。従って、被覆層内のセラミックス粒子が焼結を起こして、例えば溶射法で形成したセラミックス被覆層では気孔率が減少し、その結果熱応力の緩和機能が損われて、セラミックス被覆層の割れや剥離等がよ

射プロセスを行う減圧プラズマ溶射法が好ましく、これにより成膜時の金属結合層2の酸化を抑制して、優れた耐酸化性を付与することができる。また、金属結合層2の厚さは10～500 μm 程度の範囲から用途に応じて選択でき、例えばガスタービン翼部では50～300 μm 程度が酸化寿命や金属基材1とセラミックス被覆層3との応力緩和効果の観点から適当である。

【0019】上述したような金属結合層2上（もしくは金属基材1上）には、セラミックス被覆層3が被覆形成されており、これらによって例えば高温機器の構成材料として使用される耐熱部材4が構成されている。セラミックス被覆層3は、図3に示すように、被覆層3の主体となるセラミックスマトリックス相5内に、相転移や化学反応により体積変化が生じる物質からなる粒子（分散粒子）6を分散配置した構造を有している。このセラミックス被覆層3の厚さは、用途に応じて100～3000 μm 程度の範囲から適宜選択され、例えばガスタービンの動・静翼では100～300 μm 程度、燃焼器内面では500～2000 μm 程度とすることが好ましい。

【0020】上記したマトリックス相5を構成するセラミックス材料には、金属基材1や金属結合層2との熱膨張率の差が小さく、かつ遮熱特性の観点から熱伝導率が小さい物質を用いることが好ましいことから、安定化剤として希土類酸化物やアルカリ土類酸化物を含む安定化ジルコニアを用いる。安定化ジルコニアとしては、正方晶ジルコニアおよび立方晶ジルコニアのいずれであってもよいが、使用環境がセラミックス被覆層3に対して腐食性を有する雰囲気、例えばV、Na、S、H₂O等の化合物を含む雰囲気である場合には、立方晶ジルコニアを主として用いることが好ましい。

【0021】なお、マトリックス相5に一部単斜晶ジルコニアを含む安定化ジルコニアを用いることも可能であるが、単斜晶ジルコニアは1243～1473K（Y等を固溶している場合には673～1273K）の温度域で体積変化を伴う相転移を起こすので、以下に詳述する分散粒子6として安定化ジルコニアからなるマトリックス相5内に分散させることが望ましい。

【0022】また、セラミックス被覆層3は、熱膨張率の異なる金属基材1または金属結合層2との複合材であることから生じる熱応力を緩和するために、10%以上の気孔率を有することが好ましく、さらに望ましくは気孔率が15%以上であるとよい。このような気孔率を有するセラミックス被覆層3は、溶射法を適用して形成することで容易に得ることができる。

【0023】上述したようなマトリックス相5内には、実使用環境温度または熱処理により体積変化、具体的には体積膨張を起こす物質からなる分散粒子6が分散配置されているため、例えば耐熱部材4を高温環境下で使用する際に、初期段階で分散粒子6が相転移や化学反応により体積膨張し、これによって図4に拡大して示すよう

に、マトリックス相5内にマイクロクラック7が生じる。このマイクロクラック7は、耐熱部材4に予め熱処理を施して形成しておいてもよい。

【0024】このように、セラミックス被覆層3のマトリックス相5内にマイクロクラック7を形成し、予めマトリックス相5の応力を解放しておくと共に、微細構造として応力の緩和性に優れるマイクロクラック7を有する構造としておくことによって、セラミックス被覆層3と金属結合層2または金属基材1との熱膨張差等に起因してセラミックス被覆層3内に発生する熱応力を緩和することができる。

【0025】また、マトリックス相5内のマイクロクラック7は、マトリックス相5を構成するセラミックス粒子の焼結を妨げると共に、分散粒子6自体もその存在により物質移動を阻害するため、高温雰囲気下で長時間使用した場合に、マトリックス相5を構成するセラミックス粒子が焼結して、すなわち気孔率が減少して熱応力緩和機能が低下することを抑制できる。

【0026】これらによって、耐熱部材4を高温雰囲気下で長時間使用した場合においても、セラミックス被覆層3に割れや剥離等が生じることを大幅に抑制することが可能となる。すなわち、耐熱部材4の耐熱疲労特性や耐高温特性等を向上させることができる。従って、高温環境下での長時間使用、さらには燃焼ガス温度のより一層の高温化等によっても、金属基材1に対する遮熱効果を長時間にわたって維持することができ、例えばガスタービンの動・静翼材等に用いられる金属基材1の材料寿命を大幅に向上させることが可能となる。

【0027】ここで、溶射法で形成したセラミックス被覆層3のマトリックス相5は、図3に示したように、厚さ0.1～0.5 μm 、直径5～100 μm 程度の円柱状扁平粒子から構成される溶融凝固粒子Pの集合体となる。このようなマトリックス相5内に分散粒子6を配置する場合、溶融凝固粒子P間（粒子界面）に多くの分散粒子6が存在していると、マイクロクラック7が亀裂伝播の起点となって、逆にセラミックス被覆層3の剥離原因となるおそれがあることから、分散粒子6は特に個々の溶融凝固粒子P内に分散、配置することが望ましい。具体的には、分散粒子6の30%以上が溶融凝固粒子P内に分散されていることが望ましい。

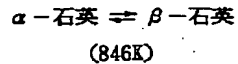
【0028】また、上記したようなマイクロクラック7を生じさせる分散粒子6は、マトリックス相5内にセラミックス被覆層3に対して1～15体積%の範囲で分散配置することが好ましい。分散粒子6の体積比が1%未満であると、マイクロクラック7の量が不足して上記した熱応力緩和効果や焼結防止効果が十分に得られないおそれがあり、一方15%を超えるとマイクロクラック7が大きな亀裂に発展して、逆にセラミックス被覆層3の割れや剥離の原因となるおそれがある。

【0029】分散粒子6としては、耐熱部材4の使用環

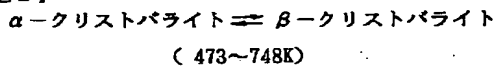
境温度、例えば 373～1773Kの温度範囲において、相転移または化学反応により1%以上の体積膨張を示す物質を用いることが好ましい。分散粒子6の体積膨張が1%未満であると、マトリックス相5内に良好にマイクロクラック7を生じさせることができないおそれがある。分散粒子6のより好ましい体積膨張変化は2%以上である。

【0030】分散粒子6の具体例としては、まず体積膨張を伴う相転移を示す物質として、例えば

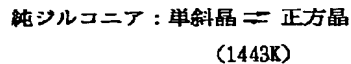
【化1】



【化2】



【化3】



のように、体積変化を伴う相転移を可逆的に起こす物質が挙げられ、また酸化チタンの α -アナターゼ $\rightarrow\beta$ -アナターゼ(915K)、 β -アナターゼ \rightarrow ルチル(1188K)、リン酸カルシウムの β -TCP $\rightarrow\alpha$ -TCP (1393～1453K)のように、不可逆的に相転移する物質を用いてもよい。

【0031】分散粒子6には、上記したような相転移以外で体積膨張を起こす物質、すなわち酸化等の化学反応により体積膨張が生じる物質、例えば炭化物、窒化物および硼化物から選ばれる少なくとも1種の化合物を用いることもできる。このような化合物としては、Al₄C₃、TiC、ZrC、AlN、TiN、ZrN、Si₃N₄、TiB、ZrB等が例示される。

【0032】上記したような化合物からなる分散粒子6をマトリックス相5内に分散させた場合には、例えば予め酸化雰囲気中で熱処理することで分散粒子6を酸化させることによって、この酸化に伴う分散粒子6の体積膨張によりマイクロクラック7を生成することができる。

【0033】分散粒子6としては、上記した体積膨張を伴う相転移を示す物質、および酸化等の化学反応により体積膨張する物質のいずれを用いてもよく、またこれらを混合して使用してもよいが、高温環境下で保持した場合のマトリックス相5の焼結を長期間安定して防止する点から、可逆的に相転移を起こす物質が特に好ましく用いられる。ただし、この場合には分散粒子6の量をあまり多くすると逆に悪影響を及ぼすおそれがあることから、その量を十分に制御することが好ましい。

【0034】上述したような分散粒子6の形状は、マイクロクラック7が特定方向のみに生成しないように、球状とすることが好ましいが、特にこれに限定されるもの

ではない。また、その大きさ(粒径)は体積変化の大きさにもよるが、0.1～20 μ mの範囲とすることが好ましい。特に体積膨張変化が1%以上で、かつ可逆的に相転移する物質を分散粒子6として用いる場合には、大きな亀裂の進展を抑制する上で20 μ m以下とすることが望ましい。なお分散粒子径は、ここでは分散粒子の長径を意味する。

【0035】また、分散粒子6が凝集して存在していると、マイクロクラック7が大きな亀裂になって剥離の原因となるおそれがあることから、分散粒子6はマトリックス相5内に均一に分散させることが好ましい。

【0036】さらに、分散粒子6はセラミックス被覆層3のマトリックス相5の内部全体に均一に配置してもよいが、同じ含有量で熱応力を有効に緩和させるためには、金属結合層2または金属基材1とセラミックス被覆層3との界面から50 μ mの位置より表面層側に重点的に分布させることが好ましく、さらには界面から100 μ mの位置より表面層側に多く分布させることがより好ましい。これは、表面層側の熱応力を重点的に緩和して割れや剥離を防ぐと共に、金属結合層2または金属基材1とセラミックス被覆層3との界面結合力の低下を抑制するためである。ただし、セラミックス被覆層3の表面およびその近傍部については、耐エロージョン性を維持する上で、分散粒子6はセラミックス被覆層3の表面から深さ方向に10 μ mの範囲にはあまり分布しないことが好ましい。すなわち、分散粒子6は、金属結合層2または金属基材1とセラミックス被覆層3との界面から50 μ mの位置と、セラミックス被覆層3の表面から10 μ mの位置との間に重点的に配置することが望ましい。

【0037】なお、図2に示したように、金属基材1上に直接セラミックス被覆層3を形成する場合、具体的な条件は基本的には金属結合層2を介在させる場合と同様であるが、特にセラミックス被覆層3の厚さ制御等によって、界面で発生する熱応力の基本的な緩和を十分に考慮する必要がある。

【0038】上述した実施形態の耐熱部材4は、以下のようにして作製することができる。すなわち、まず金属基材1上に前述したように溶射法やPVD法等でM-Cr-Al-Y合金等からなる金属結合層2を形成する。次いで、この金属結合層2上(もしくは金属基材1上)に、溶射法でセラミックス被覆層3を形成する。セラミックス被覆層3の形成は、実用的にはプラズマ溶射法を適用して行うことが好ましい。

【0039】このセラミックス被覆層3の形成にあたって、マトリックス相5となる安定化ジルコニア粉末と分散粒子6となる物質の粉末とを単に混合した粉末を、溶射原料として用いることも可能であるが、前述したように分散粒子6は溶射法による溶融凝固粒子P内に分散、配置することが望ましいことから、溶射原料には例えば図5(a)に示すように、分散粒子6となる物質の粒子

6a 表面を、マトリックス相 5 となる安定化ジルコニア 5a で被覆した粒子 8、あるいは図 5 (b) に示すように、マトリックス相 5 となる安定化ジルコニア粒子 5b 内に分散粒子 6 となる物質の粒子 6b を複数配置した粒子 9 を、溶射原料として用いることが好ましい。

【0040】上記したような粒子 8、9 を溶射原料として用いることによって、分散粒子 6 の大部分をマトリックス相 5 を構成する溶融凝固粒子 P 内に分散、配置することができる。また、これら溶射原料粉末に分散している分散粒子の粒径が $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度であると、溶射層内部に分散したときの粒子径 (長径) を $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ とすることができることから好ましい。

【0041】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例について説明する。

【0042】実施例 1、比較例 1、参考例 1

Ni 基超合金基材上に、金属結合層として厚さ $150 \mu\text{m}$ の NiCoCrAlY 合金層を大気溶射法で形成した後、1 個の安定化ジルコニア (8 重量% $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$) 粒子内に粒径 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の TiN の球状粒子を複数配置した複合粒子 (TiN 量= 10 体積%) を溶射原料として、大気溶射法で厚さ $250 \mu\text{m}$ のセラミックス被覆層を形成した。得られたセラミックス被覆層は気孔率が 18% であり、また TiN 粒子の 80% 以上が溶射による溶融凝固粒子 (安定化ジルコニア粒子) 内に存在していた。

【0043】一方、本発明との比較例として、安定化ジルコニア (8 重量% $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$) 粉末を単独で溶射原料として用いる以外は、上記実施例 1 と同様にして、セラミックス被覆層を形成した。また、参考例として、安定化ジルコニア (8 重量% $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$) 粉末と粒径 $0.1 \sim 40 \mu\text{m}$ の TiN 粉末とを単に混合した粉末 (TiN 量= 10 体積%) を溶射原料として用いる以外は、上記実施例 1 と同様にして、セラミックス被覆層を形成した。

【0044】これら実施例 1、比較例 1 および参考例 1 で作製した各耐熱部材を、大気雰囲気中にて 1273K で 12 時間熱処理した後に $1273\text{K} \times 1\text{時間} + 373\text{K} \times 1\text{時間}$ を 1 サイクルとする熱疲労試験に供し、各耐熱部材のセラミックス被覆層の耐熱疲労特性を評価した。その結果、比較例 1 では 300 サイクル、参考例 1 では 50 サイクルで、セラミックス被覆層に剥離や亀裂が認められた。これに対して、実施例 1 については 500 サイクルの繰り返し試験を行っても剥離は認められず、耐熱疲労特性に優れていることが確認された。

【0045】そこで、実施例 1 と参考例 1 のセラミックス被覆層を詳細に調べたところ、添加した TiN 粒子はいずれも TiO_2 に変化していたが、参考例 1 では TiN 粒子のほとんどが安定化ジルコニアの溶融凝固粒子の粒子間に存在し、かつ粒子径が $30 \mu\text{m}$ 以上の粒子が多数存在しており、そこを起点として亀裂が進行しているこ

とが認められた。一方、実施例 1 では同じように TiN 粒子が TiO_2 に変化していたものの、ほとんどが安定化ジルコニアの溶融凝固粒子内部に分布していた。この分散粒子はマイクロクラックを発生させているものの、大きな亀裂の起点にはなっていないことが分かった。これらから、安定化ジルコニアの溶融凝固粒子内部に TiN 粒子を分散させ、その後 TiO_2 に変化させた溶射被覆膜は熱疲労特性に優れることが明らかになった。

【0046】また、上述した実施例 1 および比較例 1 による各耐熱部材の表面のみを、 1573K の大気雰囲気中に 100 時間放置して、各セラミックス被覆層の焼結状態を確認したところ、実施例 1 によるセラミックス被覆層はほとんど焼結が進行しておらず、 $1573\text{K} \times 500\text{時間}$ の高温保持後においても 17% の気孔率を有していた。一方、比較例 1 によるセラミックス被覆層は焼結が進行し、 $1573\text{K} \times 100\text{時間}$ の高温保持後には気孔率が 7% にまで減少していた。

【0047】実施例 2、比較例 2

Ni 基超合金基材上に、金属結合層として厚さ $150 \mu\text{m}$ の NiCoCrAlY 合金層を大気溶射法で形成した後、安定化ジルコニア (8 重量% $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$) 粉末と単斜晶ジルコニア粉末との混合粉末 (体積比=88:12) を溶射原料として、大気溶射法で厚さ $250 \mu\text{m}$ のセラミックス被覆層を形成した。得られたセラミックス被覆層は気孔率が 20% であり、また安定化ジルコニアの溶融凝固粒子内部に粒径 $0.5 \sim 18 \mu\text{m}$ の単斜晶ジルコニア粒子 (平均粒径= $15 \mu\text{m}$) が分布していることが確認された。これは溶射時に生じたものである。

【0048】一方、本発明との比較例として、安定化ジルコニア (8 重量% $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$) の造粒焼成粉末を溶射原料として用いる以外は、上記実施例 2 と同様にして、セラミックス被覆層を形成した。なお、実施例 2 および比較例 2 の各セラミックス被覆層の単斜晶ジルコニアの存在割合を XRD で測定したところ、いずれも 10% であった。

【0049】これら実施例 2 および比較例 2 で作製した各耐熱部材を、大気雰囲気中にて 1273K で 10 時間熱処理した後に $1373\text{K} \times 1\text{時間} + 373\text{K} \times 1\text{時間}$ を 1 サイクルとする熱疲労試験に供し、各耐熱部材のセラミックス被覆層の耐熱疲労特性を評価した。その結果、比較例 2 では 900 サイクルでセラミックス被覆層に剥離や亀裂が認められたのに対して、実施例 2 では 2000 サイクルの繰り返し試験を行っても剥離は認められず、耐熱疲労特性に優れていることが確認された。

【0050】そこで、実施例 2 と比較例 2 のセラミックス被覆層を詳細に調べたところ、実施例 2 では溶融凝固粒子内部に分布している単斜晶ジルコニア粒子によって、溶融凝固粒子内部に多数のマイクロクラックが生成していたのに対して、比較例 2 では単斜晶ジルコニアは $0.1 \mu\text{m}$ 以上の粒子状には分布しておらず、安定化ジル

り一層生じやすくなってしまう。この現象は、溶射法によるセラミックス被覆層に限らず、EB-PVD法等による場合にも起こる現象であり、ガス温度の高温化を目指すときの弱点になっている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来のセラミックス被覆層を有する耐熱部材においては、高温環境下での長時間使用、さらには燃焼ガス温度のより一層の高温化等によって、セラミックス被覆層に割れや剥離が起こり、金属部材の遮熱効果が著しく損われるため、例えばガスタービンの動・静翼材等に用いられる金属部材の材料寿命を低下させるという問題があった。

【0009】セラミックス被覆層の形成方法としては、製造コストや遮熱効果等を考慮すると、EB-PVD法等に比べて溶射法の方が優れることから、溶射法により長時間熱応力が生じる環境下で使用しても、割れや剥離を起こすことがなく耐熱疲労特性に優れ、かつ高温に保持された場合においても焼結等による熱応力緩和機能の低下が生じにくいセラミックス被覆層が望まれていた。

【0010】本発明は、このような課題に対処するためになされたもので、金属部材の遮熱を目的としたセラミックス被覆層を有する耐熱部材において、セラミックス被覆層の耐熱疲労特性を向上させ、かつ高温雰囲気下での劣化を抑制した耐熱部材およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の耐熱部材は、請求項1に記載したように、Ni、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種を含む合金からなる金属基材と、前記金属基材上に直接もしくは金属結合層を介して形成されたセラミックス被覆層とを具備する耐熱部材において、前記セラミックス被覆層は安定化ジルコニアから主としてなるマトリックス相と、前記マトリックス相内に分散配置され、相転移または化学反応により体積変化が生じる物質からなる分散粒子とを有することを特徴としている。また、本発明の耐熱部材の製造方法は、請求項5に記載したように、上記した本発明の耐熱部材の製造方法であって、前記セラミックス被覆層のマトリックス相となる安定化ジルコニア粒子内に前記分散粒子を配置した原料粉末を用いて、溶射法により前記セラミックス被覆層を形成することを特徴としている。

【0012】本発明の耐熱部材においては、セラミックス被覆層を主として構成するマトリックス相内に、例えば373～1773Kの大気雰囲気温度域において、相転移や化学反応により体積変化が生じる物質からなる分散粒子を分散配置している。このような耐熱部材を高温環境下で使用されると、初期段階で分散粒子の体積膨張等によりマトリックス相内にマイクロクラックが生じる。このマイクロクラックによって、マトリックス相言い換えるとセラミックス被覆層に発生する熱応力を緩和するこ

とができる。また、高温雰囲気下で長時間使用した場合においても、分散粒子により初期段階でマイクロクラックが生じることに加えて、分散粒子の存在により物質移動が阻害されるため、セラミックス被覆層の焼結が抑制される。従って、焼結に伴う緻密化による熱応力緩和機能の低下を抑えることができる。これらによって、セラミックス被覆層の耐熱疲労特性を大幅に向上させることが可能となる。

【0013】また、本発明の耐熱部材の製造方法によれば、耐熱疲労特性に優れたセラミックス被覆層を再現性よく作製することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0015】図1は、本発明の耐熱部材の一実施形態の構成を示す断面図である。同図において、1は金属基材であり、この金属基材1としてはNi、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の元素を含む耐熱合金が挙げられ、使用用途等に応じて各種公知の耐熱合金を適宜選択して使用することができる。実用上は、IN738、IN738LC、IN939、Mar-M247、RENE80等のNi基超合金や、FSX414、Mar-M509等のCo基超合金を用いることが有効である。

【0016】上述した金属基材1の表面には、耐食・耐酸化性に優れると共に、金属基材1と後述するセラミックス被覆層3との中間の熱膨張係数を有するM-Cr-Al-Y合金(MはFe、NiおよびCoから選ばれる少なくとも1種の元素を示す)等からなる金属結合層2が被覆形成されている。なお、図2に示すように、金属基材1上に直接セラミックス被覆層3を被覆形成することも可能である。

【0017】M-Cr-Al-Y合金からなる金属結合層2は、上記したように金属基材1の耐食・耐酸化性を保証すると同時に、金属基材1/セラミックス被覆層3間の熱膨張係数の違いによる熱応力の緩和を図ることを目的としており、総合的にこれらの性能を考慮して、一般的には0.1～20重量%のAl、10～35重量%のCr、0.1～5重量%のYを含み、残部がNiおよびCoから選ばれる少なくとも1種の元素から実質的になる組成の合金が好ましく用いられる。また、用途によってはM-Cr-Al-Y合金に、Ti、Nb、Hf、Zr、TaおよびWから選ばれる少なくとも1種の添加元素を5重量%以下の範囲で添加してもよい。

【0018】金属結合層2は、プラズマ溶射法、HVOF法(高速ガス炎溶射法: High Velocity OxyFuel Spraying Method)等の溶射法、PVD法(物理的蒸着法: Physical Vapor Deposition)、CVD法(化学的蒸着法: Chemical Vapor Deposition)等の成膜方法によって形成することができるが、実用上はプラズマ溶射法が有効である。特にプラズマ溶射法の中でも、減圧雰囲気中で溶

11

コニアの溶融凝固粒子内部にはマイクロクラックは認められなかった。これらから、単斜晶ジルコニアを安定化ジルコニアの溶融凝固粒子内部に粒子として分散させ、安定化ジルコニア粒子内部にマイクロクラックを生成することによって、溶射被膜の熱疲労特性を向上させることができることが分かった。

【0051】また、上述した実施例2および比較例2による各耐熱部材の表面のみを、1573Kの大気雰囲気中に100時間放置して、各セラミックス被覆層の焼結状態を確認したところ、実施例2によるセラミックス被覆層はほとんど焼結が進行しておらず、1573K×100時間の高温保持後においても20%の気孔率を有していた。一方、比較例2によるセラミックス被覆層は焼結が進行し、1573K×100時間の高温保持後には気孔率が8%にまで減少していた。

【0052】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の耐熱部材は耐熱疲労寿命が大きいことから、高温環境下で長時間使用してもセラミックス被覆層の割れや剥離を防止することができる。従って、長期間にわたって安定した特性を示す耐熱部材を提供することが可能となる。また、本発明の耐熱部材の製造方法によれば、そのような特性を

12

有する耐熱部材を再現性よく作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の耐熱部材の一実施形態の構成を示す断面図である。

【図2】 本発明の耐熱部材の他の実施形態の構成を示す断面図である。

【図3】 図1に示す耐熱部材のセラミックス被覆層を拡大して示す断面図である。

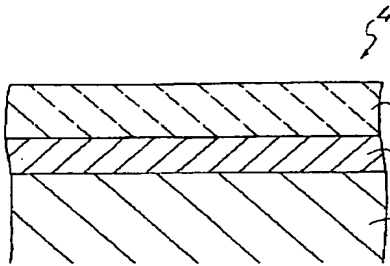
【図4】 図3に示すセラミックス被覆層内におけるマイクロクラックの生成状態を模式的に示す拡大図である。

【図5】 本発明の耐熱部材の製造方法において用いるセラミックス被覆層の溶射原料の形態を示す断面図である。

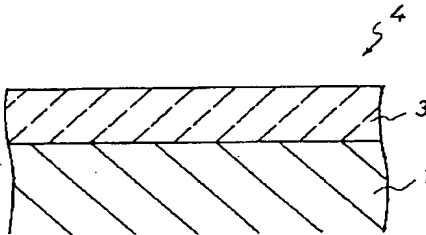
【符号の説明】

- 1 ……金属基材
- 2 ……金属結合層
- 3 ……セラミックス被覆層
- 4 ……耐熱部材
- 5 ……マトリックス相
- 6 ……分散粒子
- 7 ……マイクロクラック

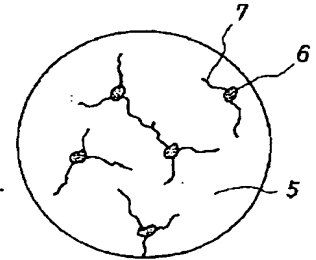
【図1】



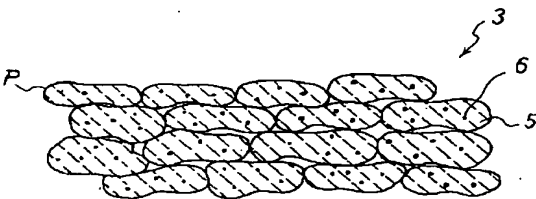
【図2】



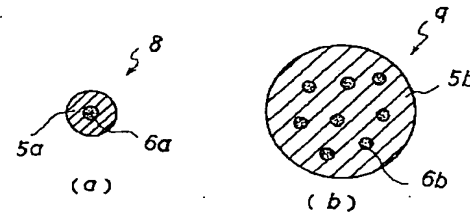
【図4】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 稲垣 浩貴
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 中橋 昌子
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株
式会社東芝研究開発センター内